

Partial Translation of JP Hei10-20563

Publication Date: January 23, 1998

Application No.: Hei8-193935

Filing Date: July 4, 1996

Applicant: Ricoh Company, Ltd.

Inventor: Toru SUGANUMA

Inventor: Hachiro TOSAKA

Inventor: Masaru MOCHIZUKI

Inventor: Yasutaka IWAMOTO

Inventor: Akihiro KOBAN

Inventor: Kazuto WATANABE

[Claim 2] The electrophotographic carrier according to claim 1, wherein the silicone oil is a fluorine denatured silicone oil.

[Claim 5] The electrophotographic carrier according to any of claims 1, 3, and 4, wherein the silane coupling agent is a silane coupling agent having a amino group.

[0019]

[Example] Hereinafter, the present invention will be described based on examples.

[0020] Example 1

A coating liquid containing 200 parts by weight of

polytetrafluoroethylene (60 % solid content), 5 parts by weight of carbon black, 1,500 parts by weight of 1 % aqueous solution of fluorine surfactant, 12 parts by weight of fluorine denatured silicone oil (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., FS1265), and 2.4 parts by weight of silane coupling agent (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6070) was prepared, 5,000 parts by weight of magnetite having an average particle diameter of 80  $\mu\text{m}$  was added into a fluidized bed spray coating apparatus, and the core materials were coated with the coating liquid under 90 °C heating of the inner tank temperature. Next, the coated core materials were removed from the apparatus and heated at 330 °C for 2 hours in a furnace to cure the coating film, and agglomerates were removed by a predetermined screen to obtain a carrier. As for a toner, a mixture of 200 parts by weight of polystyrene, 0.4 part by weight of tertiary ammonium salt, and 11 parts by weight of carbon black was kneaded by a two roll mill under 100 °C heating, and the mixture was cooled, pulverized, and classified to obtain a toner having an average particle diameter of 12  $\mu\text{m}$ . A two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared from the above mentioned carrier and the toner. Furthermore, a dielectric constant of the toner was 4.2.

#### [0021] Example 2

A coating liquid containing 550 parts by weight of silicone resin (20 % solid content), 8 parts by weight of carbon black, 550 parts by weight of toluene, 11 parts by weight of methylhydrogen silicone oil (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH1107), and 5 parts by weight of

methyltrimethoxy silane (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6070) was prepared, 5,000 parts by weight of magnetite having an average particle diameter of 80  $\mu\text{m}$  was added into a fluidized bed spray coating apparatus, and the core materials were coated with the coating liquid under 95 °C heating of the inner tank temperature. Next, the coated core materials were removed from the apparatus and heated at 340 °C for 2 hours in a furnace to cure the coating film, and agglomerates were removed by a predetermined screen to obtain a carrier. A two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared using the same toner as example 1.

#### [0022] Example 3

Except for using dimethyl silicone oil (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH200) in place of the silicone oil in example 2, a two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared in all the same manner as example 2.

#### [0023] Example 4

Except for using an amino silane coupling agent (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6020) in place of the silane coupling agent in example 2, a two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared in all the same manner as example 2. As for a toner, a mixture of 100 parts by weight of styrene-acrylic copolymer, 2 parts by weight of chromium-azo dye, and 13 parts by weight of carbon black was kneaded by a two roll mill under 100 °C heating, and the mixture was cooled,

pulverized, and classified to obtain a toner having an average particle diameter of 12  $\mu\text{m}$ . A two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared using the above mentioned carrier and the toner. Furthermore, a dielectric constant of the toner was 4.0.

[0024] Example 5

Except for using an amino silane coupling agent (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6020) in place of the silane coupling agent in example 3, a carrier was prepared in all the same manner as example 3. A two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared using the same toner as example 4.

[0025] Example 6

Except for using a chlorosilane coupling agent (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6076) in place of the silane coupling agent in example 1, a two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared in all the same manner as example 1.

[0026] Example 7

Except for using a chlorosilane coupling agent (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6076) in place of the silane coupling agent in example 2, a two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared in all the same manner as example 2.

[0027] Example 8

Except for using a chlorosilane coupling agent (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6076) in place of the silane coupling agent in example 3, a two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared in all the same manner as example 3.

[0028] Example 9

Except for using a fluorine denatured silicone oil (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., FS1265) in place of the silicone oil in example 2, a two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared in all the same manner as example 2 .

[0029] Example 10

Except for using a chlorosilane coupling agent (manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd., SH6076) in place of the silane coupling agent in example 9, a two-component developer of 2.5 % toner concentration was prepared in all the same manner as example 9.

[0030] Examples 11 to 18

Except that the kneading temperature of two roll mill in the preparation of the toner in example 1 was changed to 130 °C, a toner was prepared in all the same manner as example 1. A dielectric constant of the toner was 3.0. Two-component developers of 2.5 % toner concentration were prepared by mixing the toner with the carriers according to examples 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, and 10, respectively.

[0031] Examples 19 and 20

Except that the kneading temperature of two roll mill in the preparation of the toner in example 4 was changed at 130 °C, a toner was prepared in all the same manner as example 4. A dielectric constant of the toner was 2.80. Two-component developers of 2.5 % toner concentration were prepared by mixing the toner with the carriers according to examples 4 and 5, respectively.

[0032] Examples 21 to 28

A mixture of 47 parts by weight of styrene-*n*-butyl acrylate resin, 2.5 parts by weight of polypropylene, 2.5 parts by weight of nigrosine dye, and 48 parts by weight of magnetic substance was kneaded by a two roll mill under 100 °C heating, and the mixture was cooled, pulverized, and classified to obtain a toner having an average particle diameter of 12  $\mu\text{m}$ . A dielectric constant of the toner was 4.5. Two-component developers of 15 % toner concentration were prepared by mixing the above mentioned toner with the carriers according to examples 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, and 10, respectively.

[0033] Examples 29 and 30

Except for using 3 parts by weight of chromium-azo dye in place of the nigrosine dye in the preparation of the toner of examples 21 to 28, a toner was prepared in the same manner as examples 21 to 28. A dielectric constant of the toner was 4.5. Two-component developers of 15 % toner concentration were prepared by mixing the above mentioned toner with the carriers according to examples 4 and 5, respectively.

[0034] Examples 31 to 38

Except for using 33 parts by weight of magnetic substance and 3.5 parts by weight of nigrosine dye, a toner was prepared in the same manner as examples 21 to 28. A dielectric constant of the toner was 3.3.

Two-component developers of 15 % toner concentration were prepared by mixing the above mentioned toner with the carriers according to examples 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, and 10, respectively.

[0035] Examples 39 and 40

Except for using 33 parts by weight of magnetic substance, a toner was prepared in all the same manner as examples 29 and 30. A dielectric constant of the toner was 3.2. Two-component developers of 15 % toner concentration were prepared by mixing the above mentioned toner with the carriers according to examples 4 and 5, respectively.

[0036]

[Comparative Example]

Comparative example 1

Except that the silicone oil and the silane coupling agent were not added, a developer was prepared in the same manner as example 3.

Comparative example 2

Except that the silicone oil was not added, a developer was prepared in the same manner as example 3.

### Comparative example 3

Except that the silane coupling agent was not added, a developer was prepared in the same manner as example 3.

[0037] The developers of examples 1 to 40 and comparative examples 1 to 3 were evaluated for durability by measuring each amount of toner spent and of electrification, and each density of image and of base surface of a photoreceptor as mentioned below. The results were described in Table 1.

1. A toner in a developer was removed by a blow-off apparatus, 2g of the remaining carrier was added to 10 g of a solvent, and the mixture was vibrated for 1 minute with an ultrasonic cleaner to elute a spent toner. A transmissivity of the solution (%) was measured with a turbidimeter and the value was regarded as an amount of toner spent of an initial agent.
2. An amount of electrification for a developer was measured immediately after a carrier and a toner were mixed, and after 100,000 pieces were printed.
3. Next, an image was printed using a copying machine which is capable of producing 80 copies per minute of A4 paper and manufactured by Ricoh Co., Ltd., and a density of image copied by an initial agent was measured. Furthermore, a toner attached on a base surface part on a photoreceptor was transferred to a transparent adhesive tape, and then the tape was attached

on a white tape to measure a darkness. However, in examples 4, 5, 6, 7, 8, 10, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 24, 25, 26, 29, 30, 34, 35, 36, 38, 39, and 40, for examination of an effect of the silane coupling agents having an amino or a chloro group, a copying machine capable of producing 100 copies per minute was used.

4. The image darkness was measured by continuous copying of 100,000 copies using the above mentioned copying machine. Furthermore, the darkness of the base surface part on the photoreceptor was measured in the same manner as 2. The amount of toner spent was measured in the same manner as 1, too.

[0038]

[Table 1]

Entry	Toner spent		Amount of electrification		darkness of image		Density of base surface part on photoreceptor	
	Start	100,000 copies	Start	100,000 copies	Start	100,000 copies	Start	100,000 copies
Example1	98	97	24	22	1.4	1.3	0.02	0.03
Example2	98	97	21	19	1.4	1.3	0.02	0.03
Example3	96	95	22	20	1.4	1.3	0.02	0.03
Example4	95	91	18	18	1.4	1.3	0.02	0.02
Example5	98	95	24	22	1.4	1.3	0.02	0.03
Example6	96	96	26	25	1.3	1.2	0.02	0.03
Example7	97	96	22	24	1.4	1.3	0.02	0.03
Example8	97	90	23	23	1.4	1.3	0.02	0.02
Example9	99	97	23	20	1.4	1.3	0.02	0.03
Example10	96	95	24	24	1.4	1.3	0.02	0.02
Example11	95	95	25	22	1.3	1.2	0.02	0.02
Example12	98	95	21	19	1.4	1.3	0.02	0.02
Example13	97	96	23	20	1.4	1.3	0.02	0.02
Example14	99	97	26	25	1.4	1.3	0.02	0.02
Example15	96	90	23	22	1.4	1.3	0.02	0.02
Example16	98	93	23	23	1.4	1.3	0.02	0.02
Example17	97	96	24	21	1.4	1.3	0.02	0.02
Example18	99	95	26	28	1.3	1.2	0.02	0.02
Example19	98	94	20	21	1.4	1.3	0.02	0.02
Example20	99	96	20	22	1.4	1.3	0.02	0.02
Example21	97	90	15	13	1.4	1.3	0.02	0.02
Example22	97	94	11	9	1.4	1.3	0.02	0.02
Example23	98	94	10	8	1.4	1.3	0.02	0.02
Example24	97	95	17	18	1.3	1.2	0.02	0.02
Example25	96	91	16	15	1.4	1.3	0.02	0.02
Example26	98	94	16	16	1.4	1.3	0.02	0.02
Example27	97	95	15	13	1.4	1.3	0.02	0.02
Example28	96	91	13	13	1.4	1.3	0.02	0.02
Example29	99	92	11	10	1.4	1.3	0.02	0.02
Example30	98	91	11	13	1.4	1.3	0.02	0.02
Example31	98	97	17	15	1.3	1.2	0.02	0.03
Example32	95	92	13	10	1.4	1.3	0.02	0.03
Example33	98	90	12	10	1.4	1.3	0.02	0.02
Example34	97	94	17	16	1.4	1.3	0.02	0.02
Example35	94	89	16	16	1.4	1.3	0.02	0.02
Example36	98	91	16	18	1.3	1.2	0.02	0.02
Example37	96	95	15	12	1.3	1.2	0.02	0.02
Example38	97	93	14	15	1.4	1.3	0.02	0.02
Example39	98	91	13	14	1.4	1.3	0.02	0.02
Example40	96	90	13	13	1.4	1.3	0.02	0.02
Comparative example1	95	70	19	8	1.4	0.7	0.03	0.07
Comparative example2	98	80	20	16	1.4	1.1	0.02	0.05
Comparative example3	98	85	21	15	1.4	1.0	0.02	0.04

[0039]

[Effect of the Invention] By coating a carrier surface with a mixture containing a silicone oil, and a resin and a silane coupling agent obtained by the invention, the obtained carrier can prevent toner-spent and deterioration of an amount of electrification, so that even a long term continuous high speed copying, deterioration of image density and toner adherence to a base surface part are not observed and excellent image can be obtained.

Furthermore, a developer obtained by addition of a toner to the carrier can reduce toner spent and withstand a long term high speed copying even a magnetic toner is used with a high toner concentration.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-20563

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/113		G 0 3 G	9/10 3 5 2
	9/083			9/08 1 0 1
				9/10 3 6 2

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-193935	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月4日	(72) 発明者	菅沼 亨 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	登坂 八郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	望月 賢 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリアおよび現像剤

(57) 【要約】

【課題】 シリコンオイルをキャリアに対して十分に固定化し、かつ耐スペント性を向上させ、磁性トナーを高トナー濃度で使用した場合でも、長時間の連続高速複写に耐え得る電子写真用現像剤を提供すること。

【解決手段】 本発明によれば、シリコンオイル、シランカップリング剤及び樹脂により、表面が被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア及び現像剤が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンオイル、樹脂及びシランカップリング剤により、表面が被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】 シリコンオイルがフッ素変性シリコンオイルであることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用キャリア。

【請求項 3】 シリコンオイルがメチルヒドロジェンシリコンオイルであることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用キャリア。

【請求項 4】 シリコンオイルがジメチルシリコンオイルであることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用キャリア。

【請求項 5】 シランカップリング剤がアミノ基を含有するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1、3 及び 4 項の中のいずれかの請求項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 6】 シランカップリング剤がクロロ基を含有するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1～4 項の中のいずれかの請求項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 7】 樹脂がシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 1～6 項の中のいずれかの請求項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 8】 誘電率が 2.5～3.5 であるトナーと請求項 1～7 項の中のいずれかの請求項記載のキャリアから成ることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 9】 樹脂と磁性粉とを主成分とする磁性トナーと請求項 1～8 項の中のいずれかの請求項記載のキャリアから成る電子写真用現像剤。

【請求項 10】 磁性トナーの誘電率が 2.5～3.5 であることを特徴とする請求項 9 記載の電子写真用現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用キャリア及び電子写真用現像剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】キャリアとトナーの混合物からなる二成分現像剤は電子写真用現像剤として一般的に使用されている。微細なトナーが、キャリアとトナーの摩擦により発生する静電気力により保持されている。複写に際し、静電潜像にこの現像剤が近づくと、静電潜像が形成する電界により発生する吸引力がトナーとキャリア間の結合力よりも大きいので、トナーのみが静電潜像上に吸引付着されて、静電潜像が可視化されるものである。そして、連続する複写操作は、現像によって消費されたトナーを補給しながら進められ、現像剤の中のキャリアは反復使用される。従って、キャリアは長時間の使用されるので、常に所望する極性と十分な摩擦帯電量を持つ必要

がある。しかし、従来のキャリアは粒子間又は現像部内壁との機械的衝突に基づく発熱により、キャリア表面にトナー膜が形成するいわゆるスペント化現象が生ずる。スペント化現象が発生すると、キャリアの帯電特性の低下のためにキャリアの帯電特性が使用時間と共に低下し、画像劣化を招く原因となる。このようなスペント化を防止するために、従来より樹脂を用いてその表面を被覆したキャリアや樹脂にシリコンオイルを含有させた樹脂被覆層により被覆したキャリアについて、種々の発明が存在する。

【0003】近年、複写機等の画像形成装置は高速化が進み、又、装置の小型化による現像剤の使用量が少量化されたために、現像剤に対する技術的要求も多く、中でも、キャリアの耐久性を向上させることが大きな課題となっている。キャリアの耐久性を向上させる技術として、上記に述べたシリコンオイルを樹脂被覆層により被覆したキャリアが提案されている。例えば、特開昭 62-66268 号の発明ではシリコンオイルを含有したシリコン樹脂により被覆したキャリアが用いられている。しかしながら、このキャリアでは疎水性基をキャリアの表面に配向させるようにする為に、シリコンオイルは架橋することができない。その為、高速複写を長時間行くとシリコンオイルと樹脂からなる被覆混合樹脂層からシリコンオイルが脱離し、樹脂だけが残るので、十分な耐スペント性が得られない。また、特開平 3-46669 号、特開平 3-46670 号、特開平 3-46671 号には、シリコンオイルを変性したエポキシ変性シリコンオイル、末端反応性シリコンオイル、水酸基を有するシリコンオイルを単体で被覆したり、もしくは樹脂と混合させた混合樹脂により被覆した中に含有させたキャリアが提案されている。これらキャリアではシリコンオイルをキャリアへの表面に固定化することには成功したが、キャリアとの結合の点では十分な結果は得られていない。また、キャリアとトナーを混合使用する二成分現像剤としては、非磁性体のトナーとキャリアからなる現像剤と磁性体のトナーとキャリアからなる現像剤に大別される。両者を比較すると、磁性体のトナーとキャリアからなる現像剤が、次の理由から、採用される傾向にある。

1. 現像部中のトナー濃度の許容幅が広く、精密なセンサーを必要としないこと。
2. トナー中に磁性体を含む為、非磁性トナーに比べ、トナーの飛散が少ないこと。
3. キャリアと帯電させる為、摩擦帯電が安定すること。

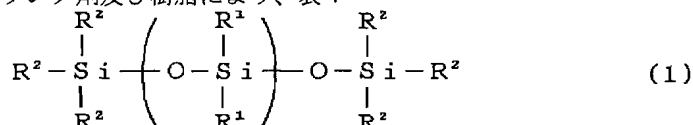
しかし、磁性体のトナーからなる現像剤を用いて非磁性体のトナーからなる現像剤よりも現像剤中のトナー濃度が高い状態で、長時間の連続高速複写を行うと、トナーのスペント化が進み、帯電特性が低下するといった問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、シリコンオイルをキャリアに対して十分に固定化し、かつ耐スペント性を向上させ、磁性トナーを高トナー濃度で使用了場合でも、長時間の連続高速複写に耐え得る電子写真用現像剤を提供することである。

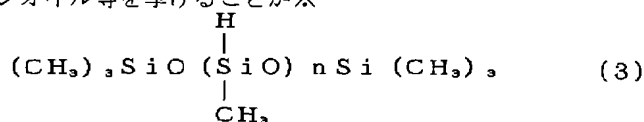
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、シリコンオイル、シランカップリング剤及び樹脂により、表\*

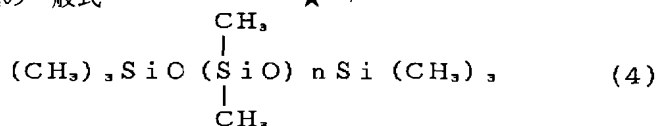


(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、弗素原子により置換されたフロロアルキル基、アリール基、又はこれらの基がポリエーテルアルコール、エポキシ化合物、エポキシポリエーテル化合物、フェノール、カルボン酸又はメルカプタンなどにより変性された基、又は水素原子を表わす。 $n$ は正の整数である。)で表わされる化合物であり、末端にトリアルキルモノクロロシランにより加水分解重縮合などの処理がほどこされているものである。

【0007】具体的には、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素化アルキル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル等を挙げるものが※



(式中、 $n$ は正の整数を表わす)で表わされる。ジメチルシリコンオイルは、下記の一般式



(式中、 $n$ は正の整数を表わす)で表わされる。

【0009】シリコンオイルの使用割合は、被覆樹脂に対して、0.5～30重量%、好ましくは2～20重量%である。上記範囲よりもシリコンオイルの使用割合が少ないと、本発明のシリコンオイルとしての効果が発揮されない。また、上記範囲を越えると、キャリア表面が不均一になって、耐久性の低下を招く結果となる。

【0010】本発明の電子写真用キャリアの被覆に使用

\* 面が被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア及び現像剤が提供される。

## 【0006】

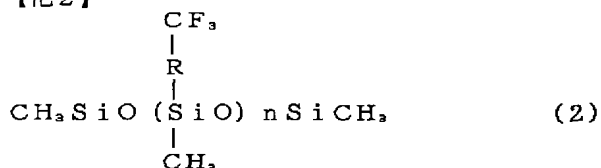
【発明の実施の形態】本発明の電子写真用キャリアの被覆に使用するシリコンオイルとしては、要求される特性に応じてシリコンオイルの中から適宜選択して用いることができる。シリコン油は、一般式

## 【化1】

※できる。

【0008】耐スペント性を向上させる為には、下記一般式で表されるフッ素化アルキル変性シリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、ジメチルシリコンオイルを用いることが有効である。フッ素変性シリコンオイルは、下記的一般式

## 【化2】



(式中、 $\text{R}$ はメチレン基、 $n$ は正の整数を表わす)で表わされる。メチルヒドロジェンシリコンオイルは、下記的一般式

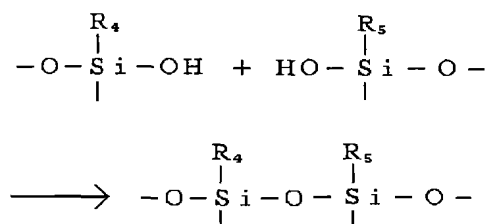
## 【化3】

## ★【化4】

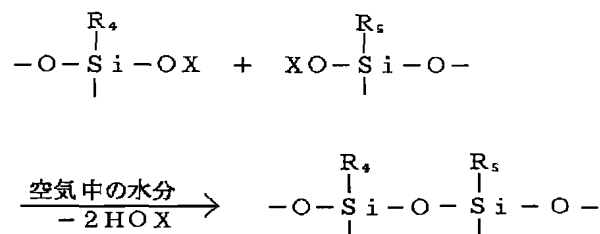
する樹脂としては、シリコンオイルおよびシランカップリング剤と溶解することができ、キャリアを被覆できるものであれば、一般的に知られている樹脂で差し支えなく、これらの中から適宜選択して用いることが出来る。具体的には、例えばアクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アミノ樹脂、シ

リコーン樹脂、または、これらの共重合体樹脂、変性樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中でも、シリコーン樹脂は、シリコーンオイルとの相溶性がよい為、シランカップリング剤によるシリコーンオイルの固定化を行いやすく、また、シリコーンオイルを含有した場合の成膜性も良好なことから、より好ましい。

#### ① 加熱脱水縮合反応



#### ② 室温 湿気硬化反応



式中、OXは、アルコキシ基、ケトオキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基などを表す。このような縮合反応型シリコーン樹脂において特に好ましいものは、置換基がメチル基であるものである。置換基がメチル基である縮合反応型シリコーン樹脂により得られる被覆層においては、構造が緻密になり撥水性がよく、耐湿性の極めて良好なキャリアを製造することができる。又、本発明においてシリコーン樹脂としては、加熱硬化型シリコーン樹脂、常温硬化型シリコーン樹脂のいずれをも用いることができる。この中の常温硬化型シリコーン樹脂を用いる場合には、硬化させるために特に高温に加熱することを必要としないので、本発明のキャリアを容易に製造することができる。常温硬化型シリコーン樹脂は、通常の雰囲気下において20～25℃程度の温度またはこれより僅かに高い温度で硬化するシリコーン樹脂であり、硬化のために100℃を越える温度を必要としないものである。本発明ではこれらの樹脂を単独又は二種以上混合して用いてもよい。

【0012】本発明の電子写真用キャリアの被覆に使用するシランカップリング剤としては、シリコーンオイル及びシリコーン樹脂と溶解することができ、キャリアを被覆できるものであれば、一般的に知られているシランカップリング剤の中から適宜選択して用いることができる。シランカップリング剤とシリコーンオイル及びシリコーン樹脂を混合した混合物により電子写真用キャリア

\*【0011】シリコーン樹脂としては、縮合反応型シリコーン樹脂を用いることができる。縮合反応型のシリコーン樹脂は、次の①の加熱脱水縮合反応、及び②の室温湿気硬化反応するものが特に好ましい。

#### 【化5】

の被覆を行うとシリコーンオイルをキャリアに充分に固定化を行うことができる。その結果、長時間連続高速複写を行ったときであっても、トナースペント化の防止が可能となり、帯電量の低下を引きおここともない。したがって得られる複写の画像濃度は低下せず、地肌部にトナーが付着しないので良好な画像を形成することができる。また、磁性トナーを高トナー濃度で使用してもトナースペントが少なく、長時間の連続高速複写が可能となる。

【0013】使用するシランカップリング剤としては、例えば、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロクロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド、γ-クロクロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロ

30

40

50

シラン、等が挙げられる。また、耐スペント化の防止に加え、長時間の連続高速複写時に安定した帯電量を得る為には、特にアミノ基、又はクロロ基を有するシランカップリング剤が好ましい。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、市販されているものでよく、例えばSH6020、SH6020P、SZ6023（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）、KBM602、KBM603、KBE903、KBM573（信越シリコン社製）等が挙げられる。これらアミノ基を有するシランカップリング剤をシリコンオイルと共に樹脂に含有させると、上述のシリコンオイルの固定化に加え、キャリア表面に配向されたアミノ基により、帯電量の低下を補うことを可能とする。これは、電子供与性のアミノ基がキャリア表面に露出し、キャリアの生帯電サイトが増える為と考えられる。負帯電キャリアには、クロロ基を有するシランカップリング剤を用いる。クロロ基は電子受容性の為、キャリア表面に負帯電サイトが増え、帯電量の低下を補うことを可能とする。東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076、PRX11、PRX19、PRX24、信越シリコン社製KBM703等が市販品として挙げられる。

【0014】シランカップリング剤の使用割合としては、樹脂に対して、0.1～20重量%、好ましくは2～20重量%である。上記未満範囲の場合、シリコンオイルと樹脂の固定が十分でなく、シリコンオイルが脱離し長時間の連続高速複写ができない。また、上記範囲を越えると、キャリア被覆層の物理的な特性が低くなり、好ましくない。

【0015】本発明において使用されるキャリア用芯材としては、電子写真分野で使用されるそれ自体公知のものでよく、例えば、マグネタイト、還元鉄、フェライト等の教示性体、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示す合金、例えば、Mn-Cu-Al、Mn-Cu-錫等の合金が挙げられる。これらの芯材の粒径としては、10～200 $\mu$ m、好ましくは30～100 $\mu$ mである。

【0016】本発明のキャリアに被覆しようとする樹脂溶液は、樹脂、シリコンオイル及びシランカップリング剤を混合、さらに必要に応じて溶剤を加え、溶液を均一とするために必要に応じて、さらに界面活性剤、溶剤及び染料が添加される。このようにして製造された樹脂混合液をキャリア芯材の表面に付着させるために、流動床によるスプレーコーティング法及び浸漬法が用いられる。これらの操作によりキャリアの芯材の表面に樹脂混合物を付着させた後に、加熱乾燥して溶剤を揮発させ、更に加熱処理を行って被覆層を硬化させる。また、シリコンオイル、シランカップリング剤を含有させた樹脂溶液をキャリア芯材に塗布後、その表面にシランカップリング剤を含有したシリコンオイルを適当な溶液で希釈した溶液を塗布してもよい。

【0017】本発明の現像剤は、キャリアとそれ自体公知のトナーを混合して製造される。その際に、誘電率が2.5～3.5の範囲にあるトナーと混合すると、キャリアの耐スペント性に加え、現像剤としては、逆帯電トナーが低減する為、地肌部のかぶりを低減させることができる。この範囲にあるトナーは通常一般的に知られており、トナーの製造において誘電率をこの範囲のものとして製造されるものである。なお、トナーの誘電率は、次のようにして行う。交流ブリッジ型測定器を用い、電極間に円盤状に成形されたトナーを充填した時の静電容量 $C_1$ と、何も入れていない時の静電容量 $C_0$ を測定し、これらの値を誘電率 $\epsilon_r = C_1 / C_0$ の式に代入し、誘電率を求める。

【0018】磁性体を含む磁性トナーを、本発明のキャリアと混合して製造した現像剤は、トナー濃度を高くしても、キャリアの耐スペント性は十分であるので、高画質の複写物が得られる。さらに、誘電率が2.5～3.5の範囲にある磁性トナーを使用した現像剤でも、上述の理由により、地肌部のかぶりがなく、より高画質の複写物を得ることができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0020】実施例1

ポリテトラフルオロエチレン（固形分60%）200重量部、カーボンブラック5重量部、フッ素界面活性剤1%水溶液1500重量部、フッ素変性シリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製FS1265）12重量部、シランカップリング剤（東レ・ダウコーニングシリコン社製SH6070）2.4重量部からなるコーティング液を作成し、流動床スプレーコーティング装置に平均粒径80 $\mu$ mのマグネタイトを5000重量部入れ、槽内温度90℃の加熱下で、芯材への塗布を行った。次に、塗布後の芯材を装置から取り出し、加熱炉内で330℃、2時間加熱し、被覆膜の硬化を行い、所定の篩いで凝集物を除去し、キャリアとした。トナーは、ポリスチレン200重量部、四級アンモニウム塩0.4重量部、カーボンブラック11重量部の混合物を2本ロールで100℃の加熱下で混練し、冷却、粉砕分級し、変均粒径12 $\mu$ mのトナーを作成した。上記キャリアとトナーとトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。また、このトナーの誘電率は4.2であった。

【0021】実施例2

シリコン樹脂（固形分20%）550重量部、カーボンブラック8重量部、トルエン550重量部、メチルハイドロジェンシリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH1107）11重量部、メチルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6070）5重量部からなるコーティング液を作成し、流動床スプレーコーティング装置に平均粒径8

0 μmのマグネタイトを5000重量部入れ、槽内温度95℃の加熱下に、芯材への塗布を行った。次に、塗布後の芯材を装置から取り出し、加熱炉内で340℃、2時間加熱し、被覆膜の硬化を行い、所定の篩いで凝集物を除去し、キャリアとした。トナーは実施例1と同じとし、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0022】実施例3

実施例2のシリコンオイルをジメチルシリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH200）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0023】実施例4

実施例2のシランカップリング剤をアミノシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6020）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。トナーは、スチレン-アクリル系共重合体100重量部、Crアゾ染料2重量部、カーボンブラック13重量部の混合物を2本ロールで100℃の加熱下で混練し、冷却、粉砕分級し、平均粒径12 μmのトナーを作成した。上記キャリアとトナーを用い、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。また、このトナーの誘電率は4.0であった。

#### 【0024】実施例5

実施例3のシランカップリング剤をアミノシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6020）に代えた以外は全て実施例3と同様にしてキャリアを作成した。トナーは実施例4と同じトナーとし、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0025】実施例6

実施例1のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例1と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0026】実施例7

実施例2のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0027】実施例8

実施例3のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例3と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0028】実施例9

実施例2のシリコンオイルをフッ素変性シリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製FS1265）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0029】実施例10

実施例9のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例9と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0030】実施例11～18

実施例1のトナーにおいて、2本ロールの混練温度を130℃に代える以外は全て実施例1と同じようにしてトナーをつくった。このトナーの誘電率は3.0であった。このトナーを実施例1、2、3、6、7、8、9、10記載のキャリアと混合し、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0031】実施例19、20

実施例4のトナーにおいて、2本ロールの混練温度を130℃に代える以外は全て実施例4と同じようにしてトナーをつくった。このトナーの誘電率は2.80であった。このトナーを実施例4、5記載のキャリアと混合し、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0032】実施例21～28

スチレン/n-ブチルアクリレート樹脂47重量部、ポリプロピレン2.5重量部、ニグロシン染料2.5重量部、磁性体48重量部の混合物を2本ロールで100℃の加熱下で混練し、冷却、粉砕分級し、平均粒径12 μmのトナーを作成した。このトナーの誘電率は4.5であった。上記トナーと実施例1、2、3、6、7、8、9、10記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0033】実施例29、30

実施例21～28のトナーにおいて、ニグロシン染料をCrアゾ染料3重量部に代える以外は、実施例21～28と同様にトナーを作成した。このトナーの誘電率は4.5であった。上記トナーを実施例4、5記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0034】実施例31～38

実施例21～28のトナーにおいて、磁性体を33重量部、ニグロシン染料を3.5重量部に代える以外は、同様にしてトナーを作成した。このトナーの誘電率は3.3であった。上記トナーを実施例1、2、3、6、7、8、9、10記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0035】実施例39、40

実施例29、30のトナーにおいて、磁性体を33重量部に代える以外は、全て同様にトナーを作成した。このトナーの誘電率は3.2であった。上記トナーを実施例4、5記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

#### 【0036】

##### 【比較例】

##### 比較例1

シリコンオイル、シランカップリング剤を除くこと以

外は、実施例 3 と同じように現像剤を作成した。

#### 比較例 2

シリコンオイルを除くこと以外は、実施例 3 と同じように現像剤を作成した。

#### 比較例 3

シランカップリング剤を除くこと以外は、実施例 3 と同じように現像剤を作成した。

【0037】実施例 1 ～ 40、比較例 1 ～ 3 の現像剤について、以下に述べるトナースペント量、帯電量、画像濃度、及び感光体の地肌部の濃度を測定して、耐久性の

評価を実施した。結果を表 1 に記載する。  
1. 現像剤中のトナーをブローオフ装置により除去し、残ったキャリア 2 g を溶剤 10 g に入れ、超音波洗浄機で 1 分間振動させ、スペントトナーを溶出した。濁度計でこの溶液の透過率 (%) を測定し、この値を初期剤のトナースペント量とした。

2. 現像剤の帯電量は、キャリアとトナーの混合直後と

100000 枚後に測定した。

3. 次に、リコー製 A 4 版毎分 80 枚の複写機で、画像を出し、初期剤による複写の画像濃度を測定した。さらに感光体上に地肌部に付着したトナーを透明な粘着テープにとり、白紙にテープを貼り付け、濃度を測定した。但し、実施例 4、5、6、7、8、10、14、15、16、18、19、20、24、25、26、29、30、34、35、36、38、39、40 はアミノ基、クロロ基を有するシランカップリング剤の効果を見る為、毎分 100 枚の複写機を使用した。

4. 上記複写機で、100000 枚連続複写を行い、画像出し、画像濃度測定を行った。さらに、2 と同じ方法で、感光体上の地肌部の濃度を測定した。トナースペント量についても 1 と同じ方法で測定を行った。

【0038】

【表 1】

項目	トナー濃度		帯電量		画像濃度		感光体上の地肌部の濃度	
	スタート	100000枚	スタート	100000枚	スタート	100000枚	スタート	100000枚
実施例1	98	97	24	22	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例2	98	97	21	19	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例3	96	95	22	20	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例4	96	91	18	18	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例5	98	96	24	22	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例6	96	96	26	25	1.3	1.2	0.02	0.03
実施例7	97	96	22	24	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例8	97	90	23	23	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例9	99	97	23	20	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例10	95	95	24	24	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例11	95	95	25	22	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例12	98	95	21	19	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例13	97	96	23	20	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例14	99	97	26	25	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例15	96	90	23	22	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例16	98	93	23	23	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例17	97	96	24	21	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例18	99	96	26	28	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例19	98	94	20	21	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例20	99	96	20	22	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例21	97	90	15	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例22	97	94	11	9	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例23	98	94	10	8	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例24	97	96	17	18	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例25	96	91	16	15	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例26	98	94	16	16	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例27	97	95	15	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例28	96	91	13	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例29	99	92	11	10	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例30	98	91	11	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例31	98	97	17	15	1.3	1.2	0.02	0.03
実施例32	95	92	13	10	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例33	98	90	12	10	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例34	97	94	17	16	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例35	94	89	16	16	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例36	98	91	16	18	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例37	96	95	15	12	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例38	97	93	14	15	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例39	98	91	13	14	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例40	96	90	13	13	1.4	1.3	0.02	0.02
比較例1	95	70	19	8	1.4	0.7	0.03	0.07
比較例2	98	80	20	16	1.4	1.1	0.02	0.06
比較例3	98	85	21	15	1.4	1.0	0.02	0.04

## 【0039】

【発明の効果】本発明により得られるシリコンオイル、及び樹脂シランカップリング剤よりなる混合物により、キャリア表面を被覆すると、得られるキャリアは、スペント化の防止、及び帯電量の低下の防止ができるので、長時間の連続高速複写でも画像濃度の低下及び地肌\*

\*部に対するトナーの付着がなく、良好な画像が得ることができる。また、このキャリアにトナーを加えて得られる現像剤は磁性トナーを高トナー濃度で使用しても、トナー濃度が少なく、長時間の高速複写に耐え得ることができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 岩本 康敬  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 小番 昭宏  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 渡辺 和人  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内